

## 反応追跡シリーズ(3) ～レーザーラマン分光法による溶液反応モニター～

キーワード：溶液反応、レーザーラマン分光、反応追跡

### はじめに

溶液内での化学反応は有機薬品や無機ナノ材料などの合成プロセスとして、幅広く適用される反応系です。溶液反応における反応完了点や最適反応条件を見極めることは、合成の効率化やハイスループット化に欠かせません。多くのケースでは、反応途中の溶液を反応時間ごとに少量サンプリングして各種分析を行うことで反応の進行度合いを評価しています。本稿では、このような煩雑なサンプリング工程を回避する手法として、レーザーラマン分光を用いた溶液反応の反応追跡法について解説します。

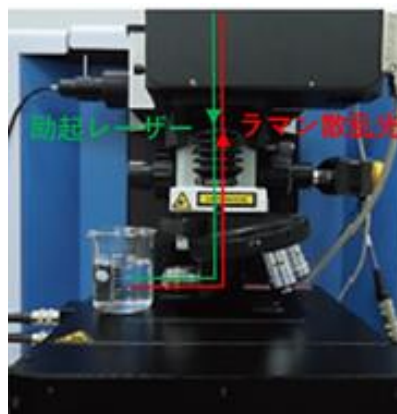


図 2. 液体測定用アタッチメント

### 測定例

以下にアルコキシシラン化合物の一種であるテトラエトキシシラン (TEOS) が水存在下で酸触媒によって加水分解される様子をラマン分光によってモニタリングした例を示します。TEOS の加水分解は図 1 のように、4つのエトキシ基 (OEt) が水酸基 (OH) に変換される反応であり、この反応は酸の添加により加速されます<sup>[1]</sup>。ここでは、TEOS をエタノール (EtOH) に溶解させ、そこに水と酸触媒としてギ酸 (HCOOH) を添加してレーザーラマン分光測定を行いました。レーザーラマン分光測定には、HORIBA 製 LabRAM-HR Evolution を用い<sup>[2]</sup>、図 2 に示したレーザーを水平方向に取り出せる液体測定用アタッチメントを用いました。ガラス製の透明バイアル瓶に試料を入れ攪拌しながら、レーザー (波長 532 nm) を照射して測定を行いました。図 3 には同じ方法で測定したエタノール、TEOS、それらの混合溶液のラマンスペクトルを示しました。混合溶液のスペクトルには、特徴的なピークとして TEOS/エタノールのエチル基 (Et) の C-H 伸縮振動ピーク (2800～

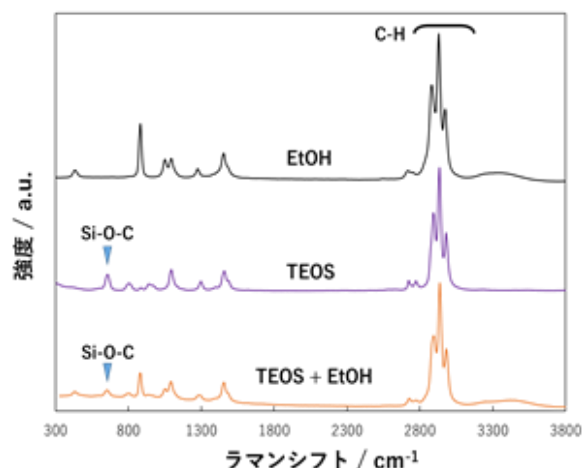


図 3. 各試料のラマンスペクトル (上からエタノール (EtOH)、TEOS および混合溶液 (TEOS+EtOH))

3000  $\text{cm}^{-1}$ ) と 654  $\text{cm}^{-1}$  付近の TEOS の Si-O-C に由来するラマンピークが見られます。

反応追跡には TEOS のエタノール溶液に水とギ酸を所定量添加した後、室温にて一定時間おきに (15 秒毎) ラマンスペクトルを測定することで評価しました。組成は体積比で TEOS : EtOH : H<sub>2</sub>O : HCOOH = 2800 : 4000 : 920 : X (X = 0, 40, 100) としました。図 4 にそのラマンスペクトルの経時変化について、幾つかの反応時間を抽出してスペクトルを示しました。

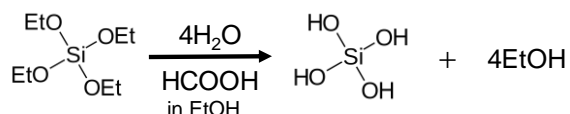


図 1. TEOS の加水分解 (Et = エチル基 : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

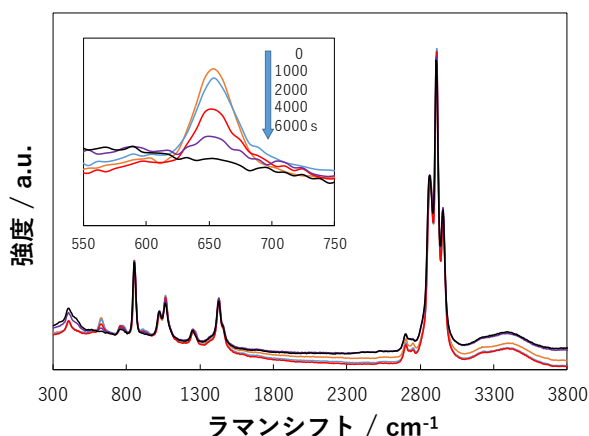


図 4. TEOS/EtOH/H<sub>2</sub>O/ギ酸系溶液のラマンスペクトル群、ギ酸添加からの各反応時間を示してある(0-6000 s)

この図からわかるように、TEOS/エタノール由来のエチル基の C-H 伸縮振動ピーク (2800~3000 cm<sup>-1</sup>) に比べて、654 cm<sup>-1</sup> に見られる TEOS の Si-O-C に由来するラマンピークが時間とともに減少しており、加水分解を示唆する結果となっています。上記のピークの面積比 (A<sub>654</sub>/A<sub>2907</sub>、ただし t=0 s を 1 とする) をギ酸の添加量 (X) を変えて時間プロットしたものが図 5 です。ギ酸の添加量が増加するとともに加水分解にかかる時間が短縮されているのがわかります。

このようにある基準となる振動ピークに対して、注目する官能基の振動ピークの増減をプロットすることで溶液中の反応度合いをモニタリングすることができます。

### 測定の注意点

ラマン分光により溶液反応をモニタリングする際の注意点として、対象物質のラマンピークが溶媒のそれと重なっている系では解析が難しくなることがあります。特に有機溶剤を使用する場合は、基質の振動ピークと、溶剤由来の種々の振動ピーク、例えばカルボニル (C=O 伸縮振動, 1640~1750 cm<sup>-1</sup>) や炭化水素鎖 (面内変角振動, 1400~1500 cm<sup>-1</sup>)、エーテル結合 (C-O-C 伸縮振動, 1000~1200 cm<sup>-1</sup>) などの有無に注意する必要があります。一方、水溶液系では、水のラマンピーク (500~4000 cm<sup>-1</sup> 領域) が概ね水酸基 (OH) の伸縮振動 (~3500 cm<sup>-1</sup>) と H-O-H の変角振動 (~1600 cm<sup>-1</sup>) のみなので、有機溶剤に比べ基質の自由度は高くなります。

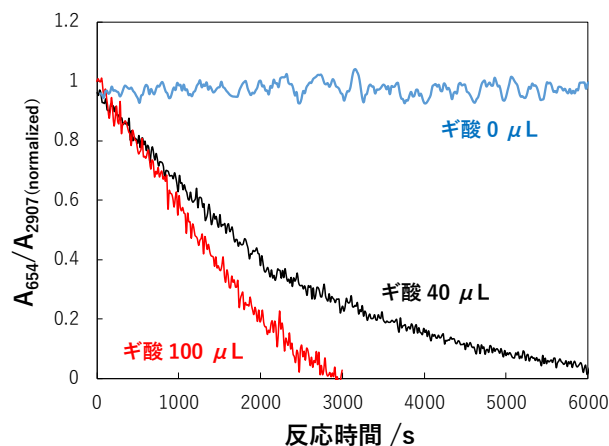


図 5. 各ギ酸添加量における Si-O-C (654 cm<sup>-1</sup>) と C-H (2800~3000 cm<sup>-1</sup>) 振動ピークの面積比 (A<sub>654</sub>/A<sub>2907</sub>) の時間プロット

### 最後に

本法のように、液体試料のラマンスペクトルを短い時間間隔で断続的に測定することで溶液中の対象物質の化学状態を追跡することができます。

本稿では室温での溶液反応にレーザーラマン分光法を適用した例を示しましたが、将来的には加熱下の溶液反応や送液ポンプを使用した流路内での溶液フロー反応のモニタリング等への拡張・展開を考えています。また、当研究所では溶液反応のモニタリングのほかに、ラマンや赤外吸収分光法を用いた光/熱硬化性材料の光/熱架橋反応の反応追跡を行っていますので、併せてご参照ください<sup>[3],[4]</sup>。これらの分析法にご興味を持たれましたらお気軽にご相談ください。

### 参考文献

- [1] O. Malay et al., *J Sol-Gel Sci. Technol.* (2013) 67:351-361.
- [2] (地独)大阪産業技術研究所 発行, テクニカルシート「高機能ラマン分光分析システム」(No. 18-20)
- [3] (地独)大阪産業技術研究所 発行, テクニカルシート「反応追跡シリーズ(1)~リアルタイム FT-IR 法による光架橋反応追跡」(No. 18-08)
- [4] (地独)大阪産業技術研究所 発行, テクニカルシート「反応追跡シリーズ(2)~温調ラマン測定による熱硬化反応の追跡」(No. 19-21)